

2/7/1

DIALOG(R)File 347:JAPIO

(c) 2001 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

05492033

ELECTROLYTE SOLUTION FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY AND
LITHIUM SECONDARY
BATTERY

PUB. NO.: 09-106833 [JP 9106833 A]

PUBLISHED: April 22, 1997 (19970422)

INVENTOR(s): TSUTSUMI MASAMI

WATANABE ISAO

MIYASHITA TSUTOMU

YOSHIO MASAYUKI

NAKAMURA HIROKICHI

APPLICANT(s): FUJITSU LTD [000522] (A Japanese Company or Corporation), JP
(Japan)

APPL. NO.: 07-261681 [JP 95261681]

FILED: October 09, 1995 (19951009)

ABSTRACT

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrolyte solution for use in a lithium secondary battery for providing good charging/discharging efficiency while maintaining a high voltage and a high energy density, and a lithium secondary battery using the same.

SOLUTION: An electrolyte solution for use in a lithium secondary battery comprises an electrolyte, an organic solvent, and an additive for improvement. The additive comprises a derivative of 1,10-phenanthroline or a derivative of pyridine. The lithium secondary battery comprises this electrolyte solution for use in the lithium secondary battery, a positive electrode, and a negative electrode.

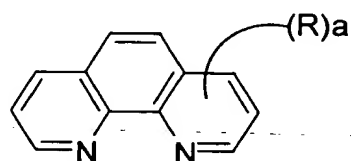
JP-A-9-106833, page (2), column 1, lines 1 to column 2,
line 17

[Claims]

1. An electrolytic solution for lithium secondary battery comprising an electrolyte, an organic solvent and an additive, characterized in that said additive is a 1,10-phenanthroline derivative.

2. The electrolytic solution for lithium secondary battery according to Claim 1, wherein said 1,10-phenanthroline derivative is represented by the following general formula (I):

[ka-1]



(I)

wherein the suffix a represents an integer of from 1 to 4; and the plurality of R's may be the same or different and each represent a halogen atom, C₁-C₃ lower alkyl group, a phenyl group or a hydroxyl group.

3. The electrolytic solution for lithium secondary battery according to Claim 2, wherein said 1,10-phenanthroline derivative is one or more selected from the group consisting of 5-chloro-1,10-phenanthroline, 5-bromo-1,10-1,10-phenanthroline, 5-methyl-1,10-phenanthroline, 2-methyl-1,10-phenanthroline, 5-nitro-1,10-phenanthroline, 3-methyl-1,10-phenanthroline, 4-methyl-1,10-phenanthroline,

3,5-dimethyl-1,10-phenanthroline, 3,6-dimethyl-1,10-phenanthroline, 3,7-dimethyl-1,10-phenanthroline, 3,8-dimethyl-1,10-phenanthroline, 4,5-dimethyl-1,10-phenanthroline, 4,6-dimethyl-1,10-phenanthroline, 4,7-dimethyl-1,10-phenanthroline, 5,6-dimethyl-1,10-phenanthroline, 3,4,6-trimethyl-1,10-phenanthroline, 3,4,7-trimethyl-1,10-phenanthroline, 3,4,8-trimethyl-1,10-phenanthroline, 3,5,6-trimethyl-1,10-phenanthroline, 3,5,7-trimethyl-1,10-phenanthroline, 3,5,8-trimethyl-1,10-phenanthroline, 3,6,7-trimethyl-1,10-phenanthroline, 4,5,7-trimethyl-1,10-phenanthroline, 3,4,6,7-tetramethyl-1,10-phenanthroline, 3,4,6,8-tetramethyl-1,10-phenanthroline, 3,4,7,8-tetramethyl-1,10-phenanthroline, 3,5,6,8-tetramethyl-1,10-phenanthroline, 2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline, 4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline, 4,7-dihydroxy-1,10-phenanthroline, and 2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline.

4. An electrolytic solution for lithium secondary battery comprising an electrolyte, an organic solvent and an additive, characterized in that said additive is one or more pyridine derivatives selected from the group consisting of 2,4'-bipyridine, 4,4'-bipyridine, 4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine, 2-(p-tolyl)pyridine, 2,2'-dipyridylamine, 2,2'-dipicolylamine, 3,3'-dipicolylamine, 2,2'-biquinoline, 2-benzylpyridine, 3-phenylpyridine, 4-phenylpyridine, and 2,2',5',2''-terpyridine.

5. The electrolytic solution for lithium secondary

battery according to any one of Claims 1 to 4, wherein said additive is added in an amount of from 0.01% by weight to saturation based on the organic solvent.

6. The electrolytic solution for lithium secondary battery according to Claim 5, wherein said additive is added in an amount of from 0.1 to 1% by weight.

7. A lithium secondary battery comprising an electrolytic solution for lithium secondary battery as defined in any one of Claims 1 to 6, a positive electrode, and a negative electrode.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-106833

(43) 公開日 平成9年(1997)4月22日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 10/40			H 0 1 M 10/40	A Z

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平7-261681	(71) 出願人 000005223 富士通株式会社
(22) 出願日 平成7年(1995)10月9日	神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番1号
	(72) 発明者 堤 正己
	神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地 富士通株式会社内
	(72) 発明者 渡辺 勲
	神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地 富士通株式会社内
	(74) 代理人 弁理士 野河 信太郎
	最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池用電解液及びリチウム二次電池

(57) 【要約】

【課題】 高電圧及び高エネルギー密度を保持しつつ、良好な充放電効率を提供するためのリチウム二次電池用電解液及びそれを使用したリチウム二次電池を提供することを課題とする。

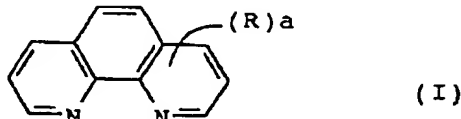
【解決手段】 電解質、有機溶媒及び改善用添加剤からなり、該添加剤が1, 10-フェナントロリン誘導体或いはピリジン誘導体からなることを特徴とするリチウム二次電池用電解液及び該リチウム二次電池用電解液、正極及び負極からなることを特徴とするリチウム二次電池。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 電解質、有機溶媒及び添加剤からなり、該添加剤が1, 10-フェナントロリン誘導体であることを特徴とするリチウム二次電池用電解液。

【請求項2】 1, 10-フェナントロリン誘導体が、一般式(I)

【化1】



(式中、aは1~4、Rは同一又は異なって、ハロゲン原子、炭素数1~3の低級アルキル基、フェニル基又は水酸基である)で表される請求項1記載のリチウム二次電池用電解液。

【請求項3】 1, 10-フェナントロリン誘導体が、5-クロール-1, 10-フェナントロリン、5-ブロム-1, 10-フェナントロリン、5-メチル-1, 10-フェナントロリン、2-メチル-1, 10-フェナントロリン、5-ニトロ-1, 10-フェナントロリン、3-メチル-1, 10-フェナントロリン、4-メチル-1, 10-フェナントロリン、3, 4-ジメチル-1, 10-フェナントロリン、3, 5-ジメチル-1, 10-フェナントロリン、3, 6-ジメチル-1, 10-フェナントロリン、3, 7-ジメチル-1, 10-フェナントロリン、3, 8-ジメチル-1, 10-フェナントロリン、4, 5-ジメチル-1, 10-フェナントロリン、4, 6-ジメチル-1, 10-フェナントロリン、4, 7-ジメチル-1, 10-フェナントロリン、5, 6-ジメチル-1, 10-フェナントロリン、3, 4, 6-トリメチル-1, 10-フェナントロリン、3, 4, 7-トリメチル-1, 10-フェナントロリン、3, 4, 8-トリメチル-1, 10-フェナントロリン、3, 5, 6-トリメチル-1, 10-フェナントロリン、3, 5, 7-トリメチル-1, 10-フェナントロリン、3, 5, 8-トリメチル-1, 10-フェナントロリン、3, 6, 7-トリメチル-1, 10-フェナントロリン、4, 5, 7-トリメチル-1, 10-フェナントロリン、3, 4, 6, 7-テトラメチル-1, 10-フェナントロリン、3, 4, 6, 8-テトラメチル-1, 10-フェナントロリン、3, 4, 7, 8-テトラメチル-1, 10-フェナントロリン、3, 5, 6, 8-テトラメチル-1, 10-フェナントロリン、2, 9-ジメチル-1, 10-フェナントロリン、4, 7-ジフェニル-1, 10-フェナントロリン、4, 7-ジヒドロキシ-1, 10-フェナントロリン又は2, 9-ジメチル-4, 7-ジフェニル-1, 10-フェナントロリンから1種又は複数種選択される請求項2記載のリチウム二次電池用電解液。

【請求項4】 電解質、有機溶媒及び添加剤からなり、

該添加剤が、2, 4'-ビピリジン、4, 4'-ビピリジン、4, 4'-ジメチル-2, 2'-ビピリジン、2-(p-トリル)ピリジン、2, 2'-ジビリジルアミン、2, 2'-ジビコリルアミン、3, 3'-ジビコリルアミン、2, 2'-ビキノリン、2-ベンジルピリジン、3-フェニルピリジン、4-フェニルピリジン又は2, 2':6', 2"-ターピリジンから1種又は複数種選択されるピリジン誘導体であることを特徴とするリチウム二次電池用電解液。

10 【請求項5】 添加剤が、0.01重量%~有機溶媒に対して飽和量添加されてなる請求項1~4いずれかに記載のリチウム二次電池用電解液。

【請求項6】 添加剤が、0.1~1重量%添加されてなる請求項5記載のリチウム二次電池用電解液。

【請求項7】 請求項1~6いずれかに記載のリチウム二次電池用電解液、正極及び負極からなることを特徴とするリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

20 【発明の属する技術分野】本発明は、リチウム二次電池用電解液及びリチウム二次電池に関する。更に詳しくは、本発明は、高電圧及び高エネルギー密度を保持しつつ、良好な充放電効率を提供するためのリチウム二次電池用電解液及びそれを使用したリチウム二次電池に関する。

【0002】

30 【従来の技術】近年、リチウムを負極活物質とした一次電池は、高電圧(3~4V)と高エネルギー密度を有するという点で注目され、実用化されている。しかしながら、今後パソコン、ワープロ、携帯電話等をポータブル化させるために、リチウム二次電池が注目されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】ところが、リチウムは高い反応性を有するため、リチウムを負極活物質としたリチウム二次電池は寿命が短いという欠点があった。この原因はよく判っていないが、次のようなことによると考えられる。すなわち、リチウムの析出は電流効率100%近くで行われる。アノードにした際、一部不動態化膜が生成すると考えられる。

40 【0004】次に、極性が変わり、析出したリチウムが溶出するが、この際不動態膜は溶出しにくい或いは溶出しない。そのため溶出しうるリチウムが減少していき、二次電池に寿命がくることとなる。上記不動態膜の生成の原因は、析出時に、活性なリチウムイオンと電解液との反応で生成することが考えられる。また、不動態膜は、電流を印加せず、リチウムが電解液と単に接触しているだけでも生成するといわれている。

50 【0005】また、析出時の欠点としては、析出するリチウムが樹枝状(いわゆるデントライト)或いは粉末状になり、この樹枝状或いは粉末状のリチウムが、電極と

3

電解液との接触を悪くするか、電極外に出てしまうため、次の溶出の過程で使用できなくなることも考えられる。このような現象により、リチウム二次電池は、繰り返し充放電が行われると、充放電回数を経る毎に劣化（即ち、溶出するリチウムが減少）していき、充放電効率が悪くなるという欠点を有していた。

【0006】また、特開昭56-86466号公報には、正極活物質としてフェナントレン又はその誘導体を使用したリチウム二次電池が記載されている。しかしながら、この公報によるリチウム二次電池は、得られる電圧が低く、更に充放電を繰り返した際の充放電効率も十分ではなかった。そこで、本発明の発明者等は、高電圧および高エネルギー密度を保持しつつ、充放電を繰り返した際に良好な充放電効率を得ることができるリチウム二次電池について鋭意検討した結果、特定の添加物を電解液に加えることにより上記欠点を解決することができることを見出し本発明に至った。

【0007】

【課題を解決するための手段】かくして本発明によれば、電解質、有機溶媒及び添加剤からなり、該添加剤が1, 10-フェナントロリン誘導体であることを特徴とするリチウム二次電池用電解液が提供される。更に、本発明によれば、電解質、有機溶媒及び添加剤からなり、該添加剤が、2, 4'-ビビリジン、4, 4'-ビビリジン、4, 4'-ジメチル-2, 2'-ビビリジン、2-(p-トリル)ビリジン、2, 2'-ジビコリルアミン、2, 2'-ジビコリルアミン、3, 3'-ジビコリルアミン、2, 2'-ビキノリン、2-ベンジルビリジン、3-フェニルビリジン、4-フェニルビリジン又は2, 2': 6', 2"-タービリジンから1種又は複数種選択されるビリジン誘導体であることを特徴とするリチウム二次電池用電解液が提供される。

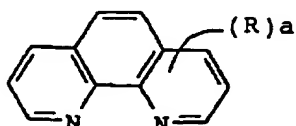
【0008】また、本発明によれば、上記リチウム二次電池用電解液、正極及び負極からなることを特徴とするリチウム二次電池が提供される。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明の添加剤は、充放電効率を改善するために用いられており、1, 10-フェナントロリン誘導体、或いはビリジン誘導体を使用することができる。この内、1, 10-フェナントロリン誘導体としては、下記一般式(I)

【0010】

【化2】



(I)

【0011】(式中、aは1~4、Rは同一又は異なり、ハロゲン原子、炭素数1~3の低級アルキル基、フェニル基又は水酸基である)で表される化合物が好適に

4

使用できる。上記一般式(I)の定義中、ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子等が挙げられる。

【0012】また、炭素数1~3の低級アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基が挙げられる。更に、フェニル基は、置換基を有していても良く、置換基としてはハロゲン原子、低級アルキル基等が挙げられる。上記Rの内、フェニル基、メチル基、塩素原子及び臭素原子が特に好ましい。

【0013】ここで上記1, 10-フェナントロリン誘導体の具体例としては、5-クロル-1, 10-フェナントロリン、5-ブロム-1, 10-フェナントロリン、5-メチル-1, 10-フェナントロリン、2-メチル-1, 10-フェナントロリン、5-ニトロ-1, 10-フェナントロリン、3-メチル-1, 10-フェナントロリン、4-メチル-1, 10-フェナントロリン、3, 4-ジメチル-1, 10-フェナントロリン、3, 5-ジメチル-1, 10-フェナントロリン、3, 6-ジメチル-1, 10-フェナントロリン、3, 7-ジメチル-1, 10-フェナントロリン、3, 8-ジメチル-1, 10-フェナントロリン、4, 5-ジメチル-1, 10-フェナントロリン、4, 6-ジメチル-1, 10-フェナントロリン、4, 7-ジメチル-1, 10-フェナントロリン、5, 6-ジメチル-1, 10-フェナントロリン、3, 4, 6-トリメチル-1, 10-フェナントロリン、3, 4, 7-トリメチル-1, 10-フェナントロリン、3, 4, 8-トリメチル-1, 10-フェナントロリン、3, 5, 6-トリメチル-1, 10-フェナントロリン、3, 5, 7-トリメチル-1, 10-フェナントロリン、3, 5, 8-トリメチル-1, 10-フェナントロリン、3, 6, 7-トリメチル-1, 10-フェナントロリン、4, 5, 7-トリメチル-1, 10-フェナントロリン、3, 4, 6, 7-テトラメチル-1, 10-フェナントロリン、3, 4, 6, 8-テトラメチル-1, 10-フェナントロリン、3, 4, 7, 8-テトラメチル-1, 10-フェナントロリン、3, 5, 6, 8-テトラメチル-1, 10-フェナントロリン、2, 9-ジメチル-1, 10-フェナントロリン、4, 7-ジフェニル-1, 10-フェナントロリン、4, 7-ジヒドロキシ-1, 10-フェナントロリン及び2, 9-ジメチル-4, 7-ジフェニル-1, 10-フェナントロリン等が挙げられる。

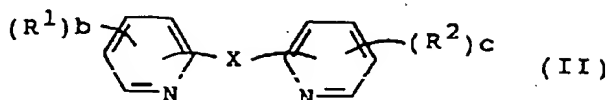
【0014】上記1, 10-フェナントロリン誘導体は、1種又は複数種組み合わせて使用してもよい。なお、上記1, 10-フェナントロリン誘導体の内、4, 7-ジフェニル-1, 10-フェナントロリン、2, 9-ジメチル-4, 7-ジフェニル-1, 10-フェナントロリンが特に好ましい。

【0015】一方、ビリジン誘導体としては、例えばビビリジン、フェニルビリジン、タービリジン、ビキノリン及びそれらの誘導体が挙げられる。ビビリジン及びそ

の誘導体としては、下記一般式 (II)

【0016】

【化3】

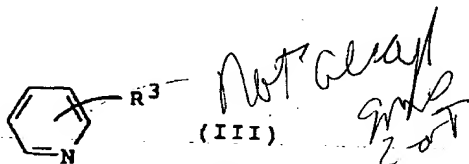


【0017】(式中、b及びcは1~2、R¹及びR²は同一又は異なって、ハロゲン原子、炭素数1~3の低級アルキル基、フェニル基又は水酸基、Xは結合手、炭素数1~3の低級アルキレン基、イミノ基又はジメチルイミノ基である。)で表される化合物が好適に使用できる。上記一般式 (II) の定義中、炭素数1~3の低級アルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、メチルエチレン基、ジメチルメチレン基等が挙げられる。

【0018】ピビリジン及びその誘導体の具体例としては、2, 4'-ピビリジン、4, 4'-ピビリジン、4, 4'-ジメチル-2, 2'-ピビリジン、2, 2'-ジピリジルアミン、2, 2'-ジピコリルアミン、3, 3'-ジピコリルアミン等が挙げられる。フェニルピビリジン及びその誘導体としては、下記一般式 (III)

【0019】

【化4】



【0020】(式中、R³は、置換基を有していてもよいフェニル基である。)で表される化合物が好適に使用できる。上記一般式 (III) の定義中、置換基とは、メチル基、エチル基等の低級アルキル基、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子等が挙げられ、また、これら置換基は複数個存在していてもよい。

【0021】フェニルピビリジン及びその誘導体の具体例としては、2-(p-トリル)ピビリジン、2-ベンジルピビリジン、3-フェニルピビリジン、4-フェニルピビリジン等が挙げられる。ターピビリジン及びその誘導体としては、例えば、2, 2': 6', 2''-ターピビリジン等が挙げられる。

【0022】ピキノリン及びその誘導体としては、例えば、2, 2'-ピキノリン等が挙げられる。上記ピリジン誘導体は、1種又は複数種組み合わせて使用してもよい。更に、上記ピリジン誘導体の内、ピビリジン及びその誘導体を使用することが好ましく、4, 4'-ピビリジン、2, 4'-ピビリジンを使用することが特に好ましい。

【0023】なお、上記1, 10-フェナントロリン誘導体或いはピリジン誘導体を組み合わせて使用してもよい。これら誘導体を使用するのは、置換基を選択することにより誘導体の窒素原子の電子密度を任意に変化させて、リチウムイオンとの配位をより最適にすることがで

きるからである。上記添加剤は、リチウム二次電池用電解液中に、0.01重量%~有機溶媒に対して飽和量、好ましくは0.1~1重量%添加される。ここで添加量が0.01重量%未満の場合、添加剤を加えることにより充放電効率を向上させるという本発明の効果が十分奏されないので好ましくない。一方、添加量が飽和量より多い場合、添加剤が十分に溶けず正常な充放電を行えない点で好ましくない。

【0024】次に、本発明に使用できる有機溶媒としては、リチウム二次電池用電解液に使用できるものであれば特に限定されない。例えば、プロピレンカーボネート、テトラヒドロフラン、ジエチルカーボネート、ジメチルスルホキシド、γ-ブチロラクロン、ジオキソラン、1, 2-ジメトキシエタン、2-メチルテトラヒドロフラン、スルホラン、ジメチルホルムアミド、アセトニトリル、ジメチルカーボネート、エチレンカーボネート等が挙げられる。これら有機溶媒は、単独でもよいが、組み合わせて使用してもよい。

【0025】また、本発明に使用できる電解質としては、電解液中でリチウムイオンを形成するものであれば特に限定されない。例えば、LiPF₆、LiClO₄、LiBF₄、LiAsF₆、LiAlCl₄、CF₃CO₂Li、LiSbF₆等が挙げられる。これら電解質は、単独でもよいが、組み合わせて使用してもよい。ここで、本発明のリチウム二次電池用電解液に使用される添加剤は、電解液中で以下のように作用すると考えられる。

【0026】すなわち、上記添加剤は、金属イオンに対して配位力が強いとため、有機溶媒がリチウムイオンに配位するよりも強く配位し、リチウムとの配位錯体イオンとして存在していると考えられる。そのため、有機溶媒とリチウムから形成される不導体膜の生成を防止する作用を有すると考えられる。更に、この配位錯体イオンが析出するためには高い電圧が必要であり、樹枝状結晶として析出しにくいものと考えられる。また、上記添加剤及び/又は配位錯体イオンは、芳香環を有しているので、この芳香環のπ電子によりリチウム表面に吸着され、リチウムと有機溶媒との反応による不導体膜の形成を防止し、均一なリチウムの溶出及び析出を可能にする作用を有していると考えられる。

【0027】次に本発明によれば、上記リチウム二次電池用電解液、正極及び負極からなるリチウム二次電池が提供される。ここで本発明に使用できる正極は、例えば、正極活物質、導電剤及び結着剤の混合物からなる。正極活物質としては、例えば、リチウムを含有するカルコゲン化合物等が挙げられ、より具体的には、LiCoO₂、LiNiO₂、LiMnO₂等が挙げられる。

【0028】導電剤としては、例えばアセチレンブラック、グラファイト、カーボン等が挙げられる。結着剤としては、例えばテフロン樹脂、エチレン-プロピレン-

7

ジエン三元共重合体等が挙げられる。一方、本発明に使用できる負極には、リチウム及びその合金を使用することができる。リチウム合金としては、例えば、リチウム・アルミニウム、リチウム・マグネシウム等が挙げられる。

【0029】また、正極及び負極は、必要に応じて、アルミニウム、銅等の金属からなる集電体上に形成されていてもよい。また、正極及び負極の間に、電解液を保持するため及び、正極と負極の短絡を防止するためにセパレーターを設けておいてもよい。セパレーターの材質は、電解液に溶かされず、加工が容易な絶縁物であれば、特に限定されない。より具体的には、多孔質ポリプロピレン、多孔質ポリエチレン等が挙げられる。

【0030】本発明のリチウム二次電池の形状は、円筒型、角形、ボタン型、シート型等のいずれでもよい。本発明のリチウム二次電池は、上記の特性を有するリチウム二次電池用電解液を使用しているため、高電圧及び高エネルギー密度を保持し、充放電効率が良好であり、充放電可能なサイクル数が増加するという作用を有する。

【0031】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説明する。

実施例1及び比較例1

実施例1及び比較例1では、本発明のリチウム二次電池用電解液を、図1に示した3極式セルを用いて、充放電特性を測定することにより評価した。図1に示した3極式セルの測定条件等を下記する。

【0032】まず、3極式セルの容器1内には、容積比が1:4のプロピレンカーボネート(PC)とジエチルカーボネート(DEC)からなる有機溶媒に、電解質として LiPF_6 (六フルオロリン酸リチウム)を濃度1モル/リットルになるように溶解した $\text{LiPF}_6/\text{PC} \cdot \text{DEC}$ 電解液2が入っている。また、容器1には作用極3、対極4及び参照極5がブチルゴム製のキャップ6を介して設置されている。そして作用極3及び対極4を構成するリチウム(7及び8)の厚さはそれぞれ $70\mu\text{m}$ 及び $200\mu\text{m}$ であり、その先端にはそれぞれ面積 1cm^2 及び 6cm^2 のリチウム箔(10及び11)が取り付けられ、 $\text{LiPF}_6/\text{PC} \cdot \text{DEC}$ 電解液2中に挿入されている。また、参照極5を構成するリチウム9はルギ

8

ン管12に覆われた状態で $\text{LiPF}_6/\text{PC} \cdot \text{DEC}$ 電解液2中に挿入されている。

【0033】上記構成の3極式セルを用いた充放電実験の条件を説明する。即ち、作用極3と対極4との間に所定の電圧を印加して、 $\text{LiPF}_6/\text{PC} \cdot \text{DEC}$ 電解液2中のリチウム箔(10及び11)間に $2\text{mA}/\text{cm}^2$ の電流密度で500秒ずつ充放電を行う。充放電において、充電と放電との間は、10秒間のインターバルを設けた(図2参照)。そして作用極3と参照極5との間の電圧を測定して、その電圧が1000mVを越えた時点

10

を、作用極3のリチウム箔10が全て $\text{LiPF}_6/\text{PC} \cdot \text{DEC}$ 電解液2中に溶出してしまふ終点とする。終点までの充放電回数をその条件における充放電可能なサイクル数としてカウントし、このサイクル数(以下、サイクル寿命と称する)をリチウム二次電池用電解液の評価のための指標とした。

【0034】1モル/リットルの $\text{LiPF}_6/\text{PC} \cdot \text{DEC}$ 電解液を標準液とし、この標準液に、添加剤を添加しない場合(比較例1)、1, 9-ジメチルル-4, 7-ジフェニル-1, 10-フェナントロリンを添加した場合(実施例1)について充放電実験を行った。得られた充放電回数に対する作用極(Li)と参照極(Li)との間の電圧の変化及びサイクル数を、比較例1については図3に、実施例1については図4にそれぞれ示した。なお、図3及び4中、作用極のリチウム箔が溶解開始した時の電位を○印で、500秒間溶解し極性を変える直前の電位を●で示し、それぞれイニシャル及びファイナル電位と称する。

20

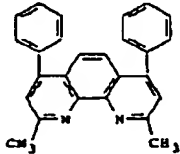
【0035】 $\text{LiPF}_6/\text{PC} \cdot \text{DEC}$ 電解液に添加剤を含まない場合とを比較すると、1, 9-ジメチルル-4, 7-ジフェニル-1, 10-フェナントロリンを添加した場合、充放電可能なサイクル数が増大し、リチウム二次電池の充放電特性が著しく向上した。従って、1, 10-フェナントロリン誘導体において充放電特性を向上させることができることが判った。

【0036】なお、表1に実施例1及び比較例1の結果をまとめて示した。

【0037】

【表1】

40

	添加剤	構造式	添加量 (重量%)	サイクル寿命 (回)
比較例 1	なし		添加せず	234
実施例 1	2,9-ジメチル-4,7- -ジフェニル-1,10- -フェナントリン		0.1	327

【0038】比較例2

添加剤として、0.5重量% 3-メチルピリダジンを使用すること以外は、実施例1と同様にしてサイクル寿命を測定した。サイクル寿命は77回であった。

比較例3

添加剤として、0.5重量% 2-メチルキノキサリンを使用すること以外は、実施例1と同様にしてサイクル寿命を測定した。サイクル寿命は72回であった。比較例2及び3より、1,10-フェナントリン誘導体がリチウム二次電池用電解液の添加剤として有用であることが判った。

【0039】実施例2～4及び比較例4

実施例2～4及び比較例4では、本発明のリチウム二次電池用電解液を図5に示したコイン型セルを用いて、リチウム二次電池の充放電特性を測定することにより評価した。図5に示したコイン型セルの測定条件等を下記する。

【0040】まず、コイン型セルの電池缶(13及び14)により形成される容器内には、容積比が1:2のエチレンカーボネート(EC)とジメチルカーボネート(DMC)からなる有機溶媒に、電解質としてLiPF₆ (六フルオロリン酸リチウム)を濃度1モル/リットルになるように溶解したLiPF₆/EC・DMC電解液が入っている。

【0041】また、容器内にはLiMn₂O₄からなる正極15、リチウムからなる負極16及びガラス繊維濾紙からなる電解液保持材17、ポリプロピレン製セパレーター18が設置されている。更に、電池缶13と正極

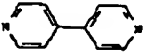
15間にはステンレスメッシュからなる集電体19が設置されている。また、負極16は集電体21の上に設置され、集電体21と電池缶14との間にはバネ20が介在している。ここで、負極16を構成するリチウムの厚さは70μmであり、直径は15mmφである。一方、正極15には、50mgのLiMn₂O₄を使用し、直径は15mmφである。

【0042】上記構成のコイン型セルを用いた充放電実験の条件を説明する。即ち、正極15と負極16との間に所定の電圧を印加して、LiPF₆/EC・DMC電解液中の正極15と負極16間に0.4mA/cm²の電流密度で充電4.5V-放電3.0Vの充放電を行う。充放電時に、コイン型セルの電池容量を測定し、測定点をグラフにプロットし、急激に電池容量が減少した延長線上を、サイクル寿命とし、これをリチウム二次電池用電解液の評価の指標とする。

【0043】1mol/lのLiPF₆/EC・DMC電解液を標準液とし、この標準液に、添加剤を添加しない場合(比較例4)、0.1重量%の4,4'-ビピリジンを添加した場合(実施例2)、0.5重量%の4,4'-ビピリジンを添加した場合(実施例3)、1.0重量%の4,4'-ビピリジンを添加した場合(実施例4)について、充放電実験を行い、それらサイクル寿命を表2に示した。また、比較例4及び実施例8のサイクル数と電池容量の関係を図6及び図7にそれぞれ示した。

【0044】

【表2】

	添加剤	構造式	添加量 (重量%)	サイクル寿命 (回)
比較例 4	なし		添加せず	66
実施例 2	4,4'-ビピリジン		0.1	115
実施例 3			0.5	111
実施例 4			1.0	98

【0045】この図及び表2から明らかなように、従来の1モル/リットルのLiPF₆/EC・DMC電解液を用いて添加剤を添加しない場合と比較すると、LiPF₆/EC・DMC電解液に4,4'-ビピリジンを添加した本発明のリチウム二次電池用電解液を用いた場合、充放電可能なサイクル数が増大し、コイン型セルの充放電特性を著しく向上させることができた。

【0046】従って、4,4'-ビピリジン及びそれらの誘導体を添加したリチウム二次電池用電解液を用いることにより、高電圧及び高エネルギー密度を保持しつつ、充放電効率の良好なリチウム二次電池を得ることができた。

【0047】

【発明の効果】本発明のリチウム二次電池用電解液は、電解質、有機溶媒及び添加剤からなり、該添加剤が1,10-フェナントロリン誘導体或いはピリジン誘導体からなる。従って、上記リチウム二次電池用電解液を有するリチウム二次電池は、充放電可能なサイクル数が増大し、負極の充放電特性が著しく向上する。そのため、高電圧及び高エネルギー密度を保持しつつ、充放電特性に優れたリチウム二次電池が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1及び比較例1～3のリチウム二次電池の充放電特性を測定するために使用した3極式セルの概略断面図である。

【図2】図1の3極式セルの充放電条件を示す図である。

る。

【図3】比較例1の充放電特性図である。

【図4】実施例1の充放電特性図である。

【図5】実施例2～4及び比較例4のリチウム二次電池の充放電特性を測定するために使用したコイン型セルの概略断面図である。

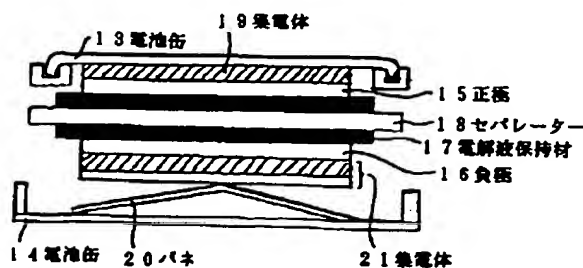
【図6】比較例4の充放電特性図である。

【図7】実施例2の充放電特性図である。

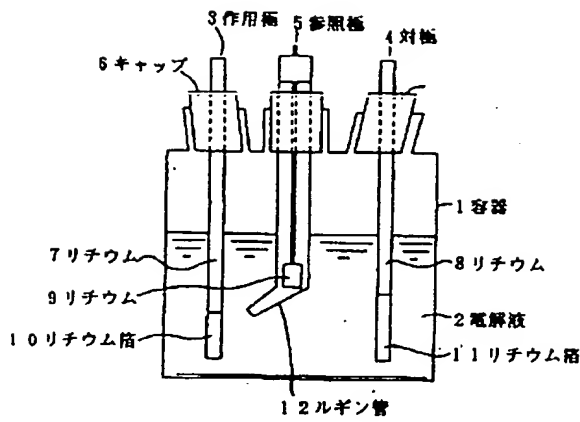
【符号の説明】

- 1 容器
- 2 電解液
- 3 作用極
- 4 対極
- 5 参照極
- 6 キャップ
- 7、8、9 リチウム
- 10、11 リチウム箔
- 12 ルギン管
- 13、14 電池缶
- 15 正極
- 16 負極
- 17 電解液保持材
- 18 セパレーター
- 19、21 集電体
- 20 バネ

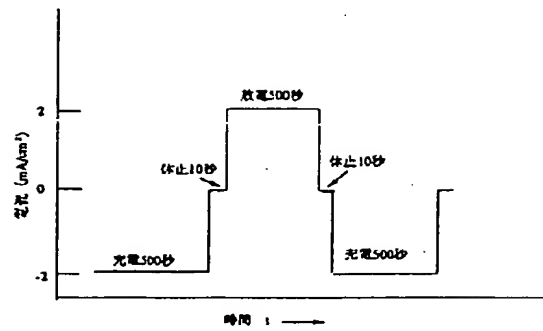
【図5】



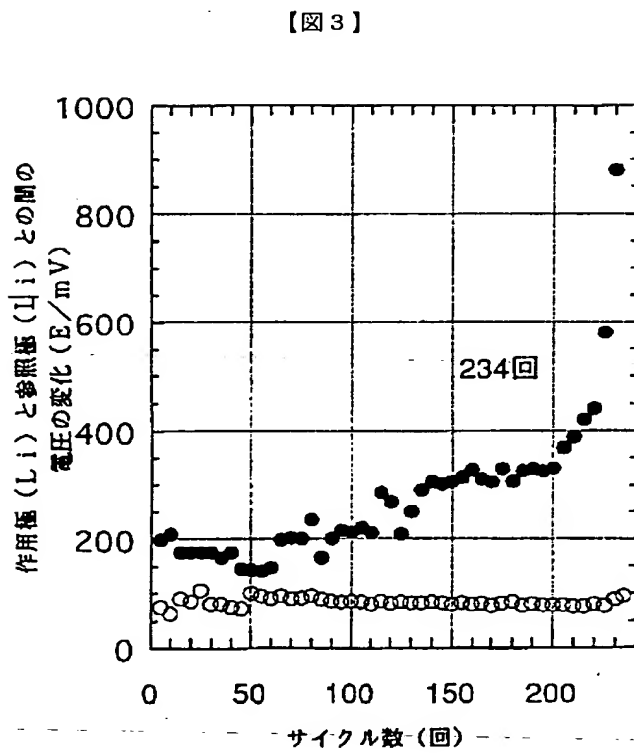
【図1】



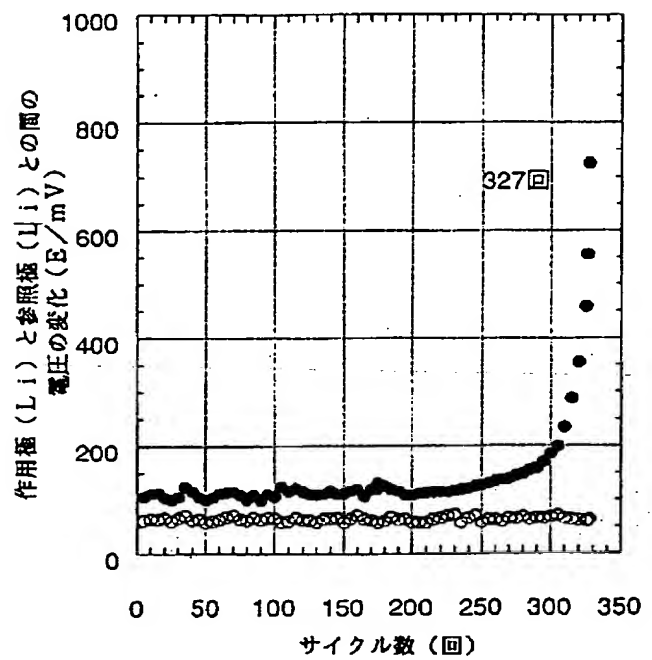
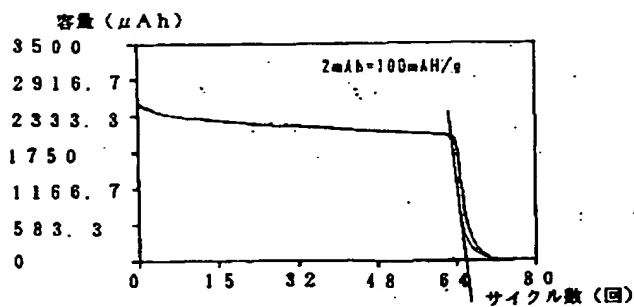
【図2】



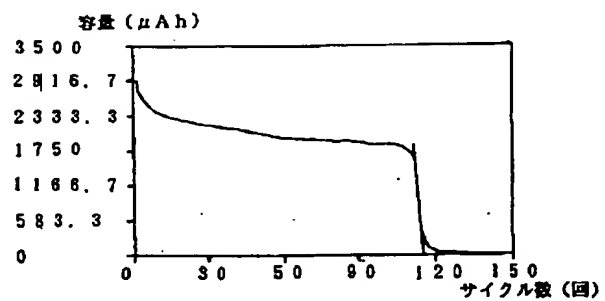
【図4】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

(72)発明者 宮下 勉
神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地
富士通株式会社内

(72)発明者 芳尾 真幸
佐賀市本庄町大字本庄592番地29
(72)発明者 中村 博吉
福岡県八女市大字南馬場361番地 4